

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-140634  
(43)Date of publication of application : 23.05.2000

---

(51)Int.Cl. B01J 20/34  
B01D 15/00  
B01J 20/20  
B01J 35/02  
C02F 1/28

---

(21)Application number : 10-336567 (71)Applicant : ISHIHARA TECHNO KK  
(22)Date of filing : 10.11.1998 (72)Inventor : ZEDO TAKESHI

---

### (54) REMOVING METHOD OF HARMFUL SUBSTANCE IN LIQUID

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To efficiently remove harmful substances in a liquid by using a mixture of a photocatalyst and an adsorbent to adsorb harmful substances, separating the mixture from the liquid, and irradiating the mixture with light to decompose the harmful substances adsorbed to the mixture by the photocatalytic effect.

**SOLUTION:** A mixture consisting of a photocatalyst such as water-contg. titanium oxide, hydrated titanium oxide, titanium hydroxide, meta-titanic acid and orthotitanic acid and an adsorbent such as silica, alumina, zeolite and activated carbon is used to adsorb harmful substances such as org. halogen compds., hydrocarbons, org. solvents, agricultural chemicals and surfactants. Then the mixture is separated from the liquid and then irradiated with light from an artificial light source such as a mercury lamp, xenon lamp, sterilization lamp and white fluorescent lamp to decompose the harmful substances adsorbed to the mixture by the photocatalytic effect. Thereby, harmful substances in the liquid can be efficiently removed.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-140634

(P2000-140634A)

(43)公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト <sup>8</sup> (参考)
B 01 J 20/34		B 01 J 20/34	A 4 D 0 1 7
B 01 D 15/00		B 01 D 15/00	G 4 D 0 2 4
B 01 J 20/20		B 01 J 20/20	D 4 G 0 6 6
35/02	Z A B	35/02	Z A B J 4 G 0 6 9
C 02 F 1/28		C 02 F 1/28	D

審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平10-336567

(22)出願日 平成10年11月10日 (1998.11.10)

(71)出願人 598163307

石原テクノ株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72)発明者 是洞 優

東京都千代田区富士見2丁目10番30号 石  
原テクノ株式会社機能材料事業本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液体中に含有した有害物の除去方法

## (57)【要約】

【課題】従来からの吸着剤を用いて、液体に含有した有害物を効率よく除去する方法、使用した吸着剤を再生する方法を提供する。

【解決手段】光触媒と吸着剤とからなる混合物に有害物を含有した液体を接触させて、混合物に有害物を吸着させた後、前記混合物を液体と分離し、次いで、光を照射して、混合物に吸着した有害物を光触媒作用により分解する方法であり、吸着剤に吸着した有害物を除去することにより、吸着剤を再生する方法である。

(2)

特開2000-140634

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】光触媒と吸着剤とからなる混合物に有害物を含有した液体を接触させて、混合物に有害物を吸着させる工程と、

有害物を吸着した前記の混合物を液体と分離する工程と、

液体と分離した前記の混合物に光を照射して、該混合物に吸着した有害物を分解する工程とからなることを特徴とする有害物除去方法。

【請求項2】液体と分離した前記の混合物を乾燥する工程をさらに備えてなることを特徴とする請求項1に記載の有害物除去方法。

【請求項3】光触媒として酸化チタンを、吸着剤として活性炭を用いることを特徴とする請求項1に記載の有害物除去方法。

【請求項4】吸着剤に有害物を含有した液体を接触させて、吸着剤に有害物を吸着させる工程と、

有害物を吸着した前記の吸着剤を液体と分離する工程と、

液体と分離した前記の吸着剤と光触媒とを混合し、光を照射して、該吸着剤に吸着した有害物を分解する工程とからなることを特徴とする有害物除去方法。

【請求項5】液体と分離した前記の吸着剤を乾燥する工程をさらに備えてなることを特徴とする請求項4に記載の有害物除去方法。

【請求項6】光触媒として酸化チタンを、吸着剤として活性炭を用いることを特徴とする請求項4に記載の有害物除去方法。

【請求項7】光触媒と吸着剤とからなる混合物に有害物を含有した液体を接触させ、次いで、液体と分離して得られた、有害物を吸着した混合物に、光を照射して、吸着した有害物を分解する工程からなることを特徴とする吸着剤の再生方法。

【請求項8】光触媒として酸化チタンを、吸着剤として活性炭を用いることを特徴とする請求項7に記載の吸着剤の再生方法。

【請求項9】吸着剤に有害物を含有した液体を接触させ、次いで、液体と分離して得られた、有害物を吸着した吸着剤と、光触媒とを混合し、光を照射して、該吸着剤に吸着した有害物を分解する工程からなることを特徴とする吸着剤の再生方法。

【請求項10】光触媒として酸化チタンを、吸着剤として活性炭を用いることを特徴とする請求項9に記載の吸着剤の再生方法。

【請求項11】光触媒と吸着剤とからなる混合物に有害物を含有した液体を接触させ、次いで、液体と分離して得られた、有害物を吸着した混合物に、光を照射して、吸着した有害物を分解する工程と、

混合物を酸で洗浄する工程からなることを特徴とする光触媒、吸着剤からなる混合物の再生方法。

10

【0002】

【從来の技術】近年、地球環境、生活環境に対する問題意識が益々高まっており、ビール工場などの飲食品工場、製紙工場、化学工場などの各種工場から排出される液体、湖沼、池、ダム、溜め池、貯水池、河川、用水路、堀、運河、海、地下水、プール、水槽、浴槽、し尿、下水などの水を処理する施設、特に浄水場において、液体中に含まれる有害物を除去したり、着色した液体を脱色したり、臭い成分の発生原因となる成分や臭い成分の発生原因となる微生物などを液体から除去したりすることが重要な課題になっている。これらの有害物や着色成分などを除去するには、活性炭、ゼオライトなどの吸着剤に吸着させる方法がある。また、酸化チタンなどの光触媒に光を照射して、有害物や着色成分などを酸化分解する方法が提案されている。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記の吸着剤を用いる方法では、使用済みの吸着剤の処理に甚大な費用や手間が掛かるという問題がある。たとえば、活性炭を吸着剤として用いた場合、使用済みの活性炭に水蒸気処理を施してリサイクルしているが、活性炭1Kg当たり500～1000円の費用が掛かる。このため、大阪や京都の浄水施設では、多量の活性炭を使用するために、使用済み活性炭をリサイクルすることが実質的に不可能であり、ほとんどの活性炭を焼却処分にしているのが現状である。

また、酸化チタンなどの光触媒が有する作用により酸化分解する方法では、トリクロロエチレン、トリクロロフェノール類などの液体に含まれる有害物を光触媒作用により分解したり、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌、緑膿菌などを光触媒作用により死滅させたりすることは

30

40

多数報告されているが、この場合、有害物などを含有した液体に入れた光触媒に、光を照射して行うのが一般的である。しかしながら、光触媒に照射する光は液体に吸収されてしまうために、光触媒に十分な光が照射されにくく、そのため、光触媒作用による酸化分解の効率が著しく悪いという問題がある。さらに、液体中に含有するカルシウムなどの成分が光触媒の表面上に沈着し触媒毒として作用し、有害物の酸化分解の効率を一層低下させる場合もある。このため、リサイクルしやすい物質を用いて、液体に含有した有害物を効率よく除去する方法が望まれている。

50

(3)

特開2000-140634

3

4

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、光触媒作用による有害物の分解について長年研究し、吸着剤や光触媒の上記の問題を解決すべく種々検討した結果、液体に含有した有害物は吸着剤に吸着し、吸着剤を液体から取り出すことにより有害物を液体から容易に分離できること、液体から分離した有害物は光触媒作用により容易に酸化分解すること、光触媒作用により有害物を分解し除去された吸着剤は、吸着能が回復し再使用が可能なこと、光触媒を酸で洗浄すると、光触媒の表面に沈着した触媒母となる成分が溶解し、光触媒活性が回復することなどを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、光触媒と吸着剤とからなる混合物を用いて、有害物を吸着させた後、混合物を液体と分離し、次いで、光を照射して、混合物に吸着した有害物を光触媒作用により分解する方法であり、吸着剤に吸着した有害物を除去することにより、吸着剤を再生する方法である。また、本発明は、吸着剤を用いて、有害物を吸着させた後、吸着剤を液体と分離し、次いで、光触媒と混合し、光を照射して、吸着剤に吸着した有害物を光触媒作用により分解する方法であり、吸着剤に吸着した有害物を除去することにより、吸着剤を再生する方法である。さらに、本発明は、光触媒と吸着剤とからなる、有害物を吸着した混合物に光を照射し、酸で洗浄して、吸着剤に吸着した有害物を光触媒作用により分解し、しかも、混合物の表面を清浄にして、光触媒、吸着剤を再生する方法である。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明は、光触媒と吸着剤とからなる混合物を用いて、液体中に含有した有害物を除去する方法であって、光触媒と吸着剤とからなる混合物に有害物を含有した液体を接触させて、混合物に有害物を吸着させる工程と、有害物を吸着した前記の混合物を液体と分離する工程と、液体と分離した前記の混合物に光を照射して、該混合物に吸着した有害物を分解する工程とからなることを特徴とする有害物除去方法である。また、本発明は、吸着剤に吸着した有害物を光触媒作用により分解し除去して、吸着剤を再生する方法であって、光触媒と吸着剤とからなる混合物に有害物を含有した液体を接触させ、次いで、液体と分離して得られた、有害物を吸着した混合物に、光を照射して、吸着した有害物を分解する工程からなることを特徴とする吸着剤の再生方法である。

【0006】本発明において、処理の対象となる有害物としては、人体に悪影響を及ぼす物質やその恐れのある物質のほか、生活環境に悪影響を及ぼす物質やその恐れのある物質、液体を着色する物質、臭い成分の発生原因となる物質、臭い成分の発生原因となる微生物などを含めるものであり、たとえば、有機ハロゲン化合物、炭化水素類、COD負荷物質、BOD負荷物質、有機溶剤、農薬、界面活性剤、洗剤、油、脂、内分泌擾乱化学物質

(環境ホルモン)などの化学物質、微生物、細菌、菌、藻類などの微生物類を対象とすることができる。特に問題となっているものとしては、トリクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、クロロホルム、ポリクロロビフェニール類、トリクロロフェノール類、フロン類、ダイオキシン類などの化学物質やメチシリン耐性黄色ブドウ球菌、レジオネラ属菌、病原性大腸菌などの微生物類がある。

【0007】光触媒とは、そのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光触媒活性を有する半導体であり、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンゲステン、酸化鉄、チタン酸ストロンチウムなどの公知の金属化合物半導体を、単一または二種以上を組み合わせて用いることができる。特に、高い光触媒活性を有し、化学的に安定であり、かつ、無害である酸化チタンが好ましい。さらに、光触媒の粒子の内部および/または表面に、第二成分としてV、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ru、Rh、Pd、Ag、PtおよびAuからなる群より選ばれる少なくとも一種の金属および/または金属化合物を含有させると、一層高い光触媒作用を有するため好ましい。前記の第二成分として用いる金属化合物としては、たとえば、金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硫酸塩、ハロゲン化物、硝酸塩、さらには金属イオンなどを含む。第二成分の含有量は適宜設定することができる。

【0008】光触媒として用いる酸化チタンは、いわゆる酸化チタンのほか、含水酸化チタン、水和酸化チタン、水酸化チタン、メタチタン酸、オルトチタン酸をも包含する。一般に酸化チタンはいわゆる光触媒活性を示し、光(特に紫外線)を照射すると発現する強い酸化力により有害物を酸化分解し、無害化することができる。特に、アナタース型結晶形を有する酸化チタンが優れた光触媒作用を有し、さらに、その粒子径が1~50nmの小さなものがより好ましい。さらに好ましい粒子径は1~30nmである。酸化チタンの粒子径は、粉末X線回折で得られるピークの半価幅より下記のシェラーの式を用いて算出する。

$$Lc = 0.9\lambda / (w \cdot \cos \theta)$$

(Lcは粒子径(nm)であり、λはX線の波長(nm)であり、wはピークの半価幅(rad)であり、θはピーク位置の角度である。)

また、酸化チタンに前記の第二成分を含有させてもよく、特に、酸化チタンの内部やその表面に酸化鉄、水酸化鉄を含有させたものは高い光触媒活性を有し、酸化亜鉛、水酸化亜鉛を担持した酸化チタンは、有害物の吸着能力と光触媒活性による分解能力を併せ持つものであり、より好ましいものである。

【0009】本発明に用いる酸化チタンは種々の方法で製造することができる。たとえば、

①硫酸チタニル、硫酸チタン、塩化チタン、有機チタン

化合物などのチタン化合物を、加水分解する方法、②硫酸チタニル、硫酸チタン、塩化チタン、有機チタン化合物などのチタン化合物にアルカリを添加し中和する方法、③塩化チタン、有機チタン化合物などを気相酸化する方法、④前記①、②の方法で得られた酸化チタンを800℃程度以下の温度で焼成する方法が挙げられる。

【0010】次に、吸着剤としては、液体中の有害物を吸着させる際に常用されている吸着剤を一種または二種以上を組み合わせて用いることができる。具体的には、シリカ、アルミナ、ゼオライト、活性炭などを用いることができ、汎用されている活性炭がより好ましい。吸着剤と光触媒との組み合わせはそれぞれ適宜選択することができ、吸着剤として活性炭、光触媒として酸化チタンの組み合わせが高い除去効率を有する点でもっとも好ましい。吸着剤の含有量は、光触媒と吸着剤とからなる混合物全量に対して1～99重量%が好ましく、10～90重量%がより好ましく、10～60重量%がさらに好ましい。吸着剤の含有量が前記の範囲より少ない場合には、有害物の吸着量が少なくなるため好ましくなく、また、前記の範囲より多い場合には、光触媒の含有量が減少してしまい、有害物の分解の効率が低下するため好ましくない。

【0011】光触媒と吸着剤とを任意の手段で混合して、有害物の除去剤とする。たとえば、吸着剤と光触媒とをそれぞれ混合機に導入して混合したり、混練機内で混合したり、粉碎機内で混合したり、造粒あるいは成形した光触媒の表面に吸着剤を付着させたり、逆に、造粒あるいは成形した吸着剤の表面に光触媒を付着させたりしてもよい。液体からの分離操作を容易にするために、適当な大きさに造粒あるいは成形して用いるのが好ましい。造粒体あるいは成形体の形状は、使用場面に応じて適宜設計することができる。たとえば、球状、円柱状、リング状、板状、ハニカム状などの形状にすることができる。また、造粒体あるいは成形体を粉碎した不定形状としてもよい。ハニカム状とすると、有害物との接触面積を大きくでき、しかも、圧力損失を低くできることから好ましい。ハニカム状とは、三角形、四角形、六角形、円、楕円などの形の断面を有する貫通孔を多数存在させた形状のことである。造粒、成形を行うには常用されている機械、たとえば、転動造粒機、押し出し造粒機、搅拌造粒機、解碎機、圧縮成形機、スプレー造粒機、金型成形機などの機械を用いて行うことができる。転動造粒機、押し出し造粒機あるいは圧縮成形機で行うと、強度が比較的強いものが得られるため好ましい。得られた造粒体あるいは成形体を50～200℃程度の温度で乾燥してもよい。さらに、このようにして得られた造粒体あるいは成形体を、必要に応じて、200～800℃の温度で焼成してもよい。この焼成により、造粒体あるいは成形体の強度を高めたり、耐水性を向上させたりすることができる。しかしながら、焼成温度が800

℃より高いと、光触媒の光触媒活性や吸着能が低下するため好ましくない。乾燥前の造粒体あるいは成形体を、必要に応じて、ロッシュ型造粒機、マルメライザーなどの転動造粒機にかけて、球形の造粒体に整粒した後、乾燥させてもよい。造粒体あるいは成形体の大きさは、使用場面に応じて適宜設計することができる。たとえば、球状、円柱状などに造粒した場合には0.1mm～10cm、ハニカム状などに成形した場合には1～100cmの大きさに設計することが可能である。

【0012】さらに、光触媒と吸着剤とを結着剤を用いて造粒し、あるいは成形すると、その造粒体あるいは成形体の強度が極めて強く、しかも、優れた光触媒活性と優れた吸着能を有する造粒体あるいは成形体とすることができるため好ましい態様である。結着剤としては、無機質バインダ、有機質バインダを用いることができる。無機質バインダとしては、常用される無機質バインダを用いることができ、たとえば、水ガラス、コロイダルシリカ、ポリオルガノシロキサン、ケイ素アルコキシド、ケイ素アルコキシドの加水分解生成物、アルコキシシラン、アルコキシシランの加水分解生成物などのケイ素化合物、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウムなどのリン酸塩、重リン酸塩、セメント、石灰、セッコウ、ほうろう用フリット、グラスライニング用うわぐすり、プラスチック、粘土鉱物などを用いることができる。有機質バインダとしては、常用される有機質バインダを用いることができ、たとえば、かんしょ、ばれいしょ、タビオカ、小麦、コンスター、チなどのでん粉質、ふのり、ガラクタン（寒天）、アルギン酸ナトリウムなどの海藻類、トロロアロイ、トラガントゴム、アラビアゴムなどの植物粘質物、デキストリン、レバノンなどの微生物による粘質物、にかわ、ゼラチン、カゼイン、コラーゲンなどのたん白質、ビスコース、メチルセルローズ、エチルセルローズ、ヒドロキシエチルセルローズ、カルボキシセルローズなどのセルローズ、可溶性でん粉、カルボキシメチルでん粉、ジアルデヒドでん粉などのでん粉、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド、ユリア系ポリマー、フェノール系ポリマー、フッ素系ポリマー、シリコーン系ポリマーなどの水溶性有機質バインダ、ポリ酢酸ビニル、酢ビ・エチレン系共重合体、酢ビ・アクリル系共重合体、酢ビ・VeoVa共重合体、その他酢ビ・重合性ビニルモノマー、アクリル系エマルションポリアクリル酸エステル、アクリル・VeoVa共重合体、酢ビ・VeoVa・アクリル系、エチレン・酢ビ・アクリル系、アクリル・スチレン系、ポリ塩化ビニル、塩ビ・塩化ビニリデン共重合体、合成ゴムラテックス、フッ素系ポリマー、シリコーン系ポリマーなどのエマルションポリマーなどを用いることができる。エマルションポリマーを用いると、水分による崩壊性がより一層少ない造粒体あるいは成形体とすることができるからより好ましい態様である。結着剤

の含有量は、光触媒と吸着剤とからなる造粒体あるいは成形体に対して、0.5~20重量%が好ましく、さらに、1~10重量%がより好ましい。結着剤の含有量が前記の範囲より少ない場合には、結着剤を添加した効果が認められにくいため好ましくなく、また、前記の範囲より多い場合には、光触媒や吸着剤の吸着能や光触媒活性が発揮されにくくなるため好ましくない。

【0013】また、光触媒と吸着剤とからなる混合物を支持体上にコーティングして担持させててもよい。この場合、支持体の材質としてはセラミックス、ガラス、コンクリートなどの無機材質、プラスチック、ゴムなどの有機材質、アルミニウムなどの金属、鋼などの合金などの金属材質のものを用いることができる。支持体としてはコーボーライト、アルミニウム、チタンを材質としたものが耐蝕性に優れているため好ましい。混合物を支持体上にコーティングするには、前記の結着剤を用いててもよい。支持体の大きさや形は使用場面に応じて適宜設計することができる。

【0014】また、光触媒と吸着剤とからなる混合物に、必要に応じて、種々の補強材、フィラーを含有させてもよい。補強材としては、酸化チタン繊維、チタン酸カリウム繊維、結晶セルロースなどを用いることができる。

【0015】光触媒と吸着剤とからなる前記の混合物に、まず、有害物を含有した液体を接触させて、有害物を混合物に吸着させる。この工程では、混合物を固定したところに有害物を含有した液体を流したり、有害物を含有した液体中に混合物を添加したり、さらに、添加した混合物を流動させたりして、有害物を混合物に吸着させる。次いで、有害物を吸着した前記の混合物を液体と分離する。この工程では、混合物を通過したり、混合物をすくい取ったり、混合物を沈降分離などして分別する。このようにして得られた混合物を、乾燥して液体をできる限り除去するのが好ましい。液体を乾燥により除去すると、次の吸着した有害物を分解する工程の際に、効率的に有害物を分解することができるため好ましい。乾燥の条件は、50~200°C程度の温度、0.1~24時間程度の時間で行うことが可能である。なお、この乾燥により、混合物に含有する液体分を完全に除く必要はなく、次の工程で邪魔になる過剰に存在する液体を蒸発させる程度で十分である。

【0016】次に、液体と分離した前記の混合物に光を照射して、該混合物に吸着した有害物を分解する。この工程は、混合物に吸着した有害物を光触媒作用により分解する工程であり、光触媒、吸着剤からなる混合物をベルトコンベアなどで輸送中に光照射したり、光源を備えた装置に混合物を導入し光照射したり、さらに、導入した混合物を流動させたり、あるいは、太陽光があたる場所に干したりして、混合物に光を照射する。混合物に照射する光は、用いた光触媒のバンドギャップ以上のエ

ネルギーを持つ波長の光であって、たとえば、酸化チタンを用いた場合は、波長400nm以下の紫外光が含まれていればよい。光源としては、用いた光触媒のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射するもの、たとえば、水銀ランプ、キセノンランプ、水銀-キセノンランプ、殺菌灯、ブラックライト、白色蛍光灯などの人工光源、太陽光の自然光を用いることができる。また、前記の人工光源や自然光を併用したり、あるいは、それらから放射する光を集光して用いてもよい。光触媒への光照射は、必ずしも連続して行う必要はなく、断続的に行ってもよい。照射時間は、対象とする有害物の種類や量により任意に設定することができる。このように光触媒に光を照射することにより、光触媒に吸着した有害物はその光触媒作用により分解するほか、吸着剤に吸着した有害物は、吸着剤に吸着した有害物の濃度と光触媒に吸着している有害物の濃度との差により、光触媒の表面上に拡散移動し、光触媒作用により分解する。このようにして、混合物に吸着した有害物を分解することができ、液体中の有害物を除去することができるとともに、吸着剤に吸着した有害物を分解し除去することにより、使用した吸着剤を再利用できるように再生することができる。

【0017】上記の有害物除去方法を実施する装置としては、常用されている吸着装置、固液分離装置、光源を備えた分解反応装置、必要に応じて乾燥装置をそれぞれ組み合わせてもよいし、有害物除去方法の二工程以上を連続して一の装置で行い、装置の数を減らすことができる。たとえば、一つの反応装置に混合物と有害物を含有した液体とを入れ、吸着工程を行った後、液体を反応装置外に排出し、次いで、この反応装置内に光源を挿入して分解反応を行うこともできる。しかしながら、本発明の利点は、有害物の吸着工程、それに続く固液分離工程を従来から使用している装置をそのまま活用できる点にあり、新たな設備投資を低く抑えることができる。

【0018】次に、本発明は、吸着剤を用いて、液体中に含有した有害物を吸着した後、光触媒作用により有害物を除去する方法であって、吸着剤に有害物を含有した液体を接触させて、吸着剤に有害物を吸着させる工程と、有害物を吸着した前記の吸着剤を液体と分離する工程と、液体と分離した前記の吸着剤と光触媒とを混合し、光を照射して、該吸着剤に吸着した有害物を分解する工程とからなることを特徴とする有害物除去方法である。また、本発明は、吸着剤に吸着した有害物を光触媒作用により除去して、吸着剤を再生する方法であって、吸着剤に有害物を含有した液体を接触させ、次いで、液体と分離して得られた、有害物を吸着した吸着剤と、光触媒とを混合し、光を照射して、該吸着剤に吸着した有害物を分解する工程からなることを特徴とする吸着剤の再生方法である。

【0019】これらの発明は、吸着剤に有害物を含有し

(6)

特開2000-140634

9

た液体を接触させて、吸着剤に有害物を吸着させた後、吸着剤を液体と分離し、次いで、光触媒とを混合し、光を照射して、該吸着剤に吸着した有害物を分解する、有害物除去方法、吸着剤の再生方法である。対象となる有害物、用いる吸着剤や光触媒、各工程の操作などは前記の本発明と同様である。これらの発明においては、液体と分離した吸着剤と光触媒とを任意の手段で混合する。たとえば、吸着剤と光触媒とをそれぞれ混合機に導入して混合したり、混練機内で混合したり、粉碎機内で混合したり、造粒あるいは成形した光触媒の表面に吸着剤を付着させたり、逆に、造粒あるいは成形した吸着剤の表面に光触媒を付着させたりしてもよい。このように有害物を吸着した吸着剤と光触媒とを混合し、光を照射することにより、吸着剤に吸着した有害物は、吸着剤に吸着した有害物の濃度と光触媒に吸着している有害物の濃度との差により、光触媒の表面上に拡散移動し、光触媒作用により分解する。このようにして、吸着剤に吸着した有害物を分解することができ、液体中の有害物を除去することができるとともに、吸着剤に吸着した有害物を分解し除去することにより、使用した吸着剤を再利用できるように再生することができる。なお、これらの発明においても、液体と分離した吸着剤を乾燥して液体をできる限り除去すると、次の有害物を分解する工程の際に、効率的に有害物を分解することができるため好ましい。乾燥の条件は、50～200℃程度の温度、0.1～24時間程度の時間で行うことが可能である。なお、これらの発明においても、吸着剤として活性炭、光触媒として酸化チタンの組み合わせが高い除去効率を有する点でもっとも好ましい。

【0020】上記の有害物除去方法を実施する装置としては、常用されている吸着装置、固液分離装置、光源を備えた分解反応装置、必要に応じて乾燥装置をそれぞれ組み合わせてもよいし、有害物除去方法の二工程以上を連続して一の装置で行い、装置の数を減らすこともできる。たとえば、一つの反応装置に吸着剤と有害物を含有した液体を入れ、吸着工程を行った後、液体を反応装置外に排出し、次いで、この反応装置内に光触媒を入れ混合し、光源を挿入して分解反応を行うこともできる。しかしながら、本発明の利点は、有害物の吸着工程、それに続く固液分離工程を従来から使用している装置そのまま活用できる点にあり、新たな設備投資を低く抑えられることがある。

【0021】次に、本発明は、液体中に含有した有害物の除去に用いた、光触媒と吸着剤とからなる混合物を再生する方法であって、光触媒と吸着剤とからなる混合物に有害物を含有した液体を接触させ、次いで、液体と分離して得られた、有害物を吸着した混合物に、光を照射して、吸着した有害物を分解する工程と、混合物を酸で洗浄する工程とからなることを特徴とする光触媒、吸着剤からなる混合物の再生方法である。

【0022】この発明は、光触媒と吸着剤とからなる混合物に有害物を含有した液体を接触させて、混合物に有害物を吸着させた後、混合物を液体と分離し、次いで、光を照射して混合物に吸着した有害物を分解し、混合物を酸処理して混合物の表面を清浄にする、光触媒、吸着剤の再生方法である。対象となる有害物、用いる吸着剤や光触媒、各工程の操作などは前記の本発明と同様である。これらの発明においては、吸着した有害物を光触媒作用により分解する工程の後にこの酸で洗浄する工程を行ってもよいし、逆に、吸着した有害物を光触媒作用により分解する工程の前にこの酸で洗浄する工程を予め行ってもよい。

【0023】光触媒、吸着剤とからなる混合物を酸で処理するには、まず、混合物の懸濁液に酸を添加するなどして、混合物と酸とを接触させる。用いる酸は、硫酸または有機酸の少なくとも一種を用いることができる。硫酸としては、たとえば、硫酸、塩酸、硝酸、フッ酸を用いることができ、また、有機酸としては、酢酸、コハク酸、シュウ酸などの有機カルボン酸を用いることができる。処理時の酸の濃度は好ましくは0.0005～20規定、より好ましくは0.001～10規定、さらに好ましくは0.01～5規定、もっとも好ましくは0.1～2規定である。前記の酸の濃度が0.0005規定より小さくと所望の効果が得られにくいため好ましくなく、また、酸の濃度が20規定より大きいと混合物の溶解が進み過ぎるため好ましくない。酸処理時の温度は適宜設定できるが、0～100℃の温度、好ましくは室温～80℃の温度、より好ましくは室温～60℃の温度である。また、酸処理の時間は適宜設定できるが、0.1～48時間、好ましくは0.5～12時間、より好ましくは0.5～5時間である。このようにして、酸処理により光触媒、吸着剤の表面を清浄にすことができ、光触媒、吸着剤とからなる混合物を再生することができる。このように酸処理した後、必要に応じて、酸と接触させた混合物を液から分別し、さらに必要に応じて洗浄したり、乾燥あるいは焼成したりしてもよい。分別は通常の滤過や傾斜法などの方法により行うことができる。乾燥は任意の温度で行うことができるが、100～200℃の温度が適当である。焼成の温度は200～800℃の温度が適当である。

【0024】なお、この発明においても、液体と分離した混合物を乾燥して液体をできる限り除去すると、次の有害物を分解する工程の際に、効率的に有害物を分解することができるため好ましい。乾燥の条件は、50～200℃程度の温度、0.1～24時間程度の時間で行うことが可能である。なお、この発明においても、吸着剤として活性炭、光触媒として酸化チタンの組み合わせが高い除去効率を有する点でもっとも好ましい。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこ

(7)

特開2000-140634

11

れに限定されるものではない。

### 1. 試料の作製

#### 【0026】実施例1

硫酸チタニルを熱加水分解し、生じた沈殿を濾過、洗浄した後、乾燥、粉碎することにより含水酸化チタン（試料A）を得た。この試料Aは、X線回折の結果、アナタース型の酸化チタンであり、X線粒径は7 nmであった。この試料A 90重量部と市販の粉末活性炭30重量部に水60重量部を加え、混練機（不二パウダル社製パッチニーダー、KDH-20）にて5分間混練した。この混合物を湿式前押出造粒機（不二パウダル社製ペレッターダブル、EXDF-100）にて押し出し造粒し、さらに球形整粒機（不二パウダル社製マルメライザ、Q-400）にて整粒し、乾燥することにより、平均粒径2~3 mmの球状造粒体（試料P）を得た。

#### 【0027】実施例2

実施例1に記載した試料A 90重量部、実施例1で用いた市販の粉末活性炭30重量部と、有機質バインダとしてアクリル系エマルションポリアクリル酸エステルを樹脂換算量で5重量部と水60重量部を加え、次いで、これを実施例1と同様の方法で造粒して平均粒径2~3 mmの球状造粒体（試料Q）を得た。

#### 【0028】実施例3

実施例1に記載した試料A 90重量部、実施例1で用いた市販の粉末活性炭30重量部に水55重量部を加え、混合物を得た。得られた混合物を圧縮成形機にて成形し、乾燥することにより、厚み15 mm、孔径1 mm、200メッシュのハニカム成形体（試料R）を得た。

#### 【0029】比較例1

実施例1において、粉末活性炭を加えないこと以外は実施例1と同様に造粒して、酸化チタンの比較試料（S）を得た。

#### 【0030】比較例2

実施例1において、酸化チタンを用いないこと以外は実施例1と同様に造粒して、活性炭の比較試料（T）を得た。

#### 【0031】2. 試料の特性評価

300 mlの水を入れたビーカーに、赤インクを0.1 ml垂らして、色水を作成した。この色水のそれぞれに、実施例、比較例で得た試料P、Q、R、S、T（酸化チタンを含有した試料については酸化チタンあたり10 g、活性炭を含有した試料は活性炭あたり3.3 g）を入れ、1時間攪拌した後、試料を取り出し、残った色水の色の濃さを目視で判定した。この結果、活性炭を含有していない比較試料Sの場合は色が濃く、それ以外の試料はほぼ同じ程度の色の薄さであり、赤インクの成分は酸化チタンに吸着しにくく、活性炭に吸着することがわかった。次に、取り出した試料を100°Cの温度で1時間乾燥した後、それぞれの試料をバイレックスガラス製の管に充填し、管の外側からブラックライトによる光

10

20

30

40

50

12

照射（紫外線強度0.5 mW/cm<sup>2</sup>）を5時間行った。次に、光照射した試料を、前記と同様に作成した新しい色水に入れ、赤インクの吸着操作を繰り返した。これらの一連の操作（色水に浸漬→乾燥→光照射）を10回繰り返した後の色水の色の濃さを目視で判定した。この結果、活性炭を含有していない比較試料Sの場合は赤インクがほとんど吸着しないため原液の色とほぼ同じで色が濃いことがわかった。次に、酸化チタンを含有していない比較試料Tは繰り返しの途中で吸着量が飽和の状態に近づいたため色水の色は徐々に濃くなることがわかった。次に、酸化チタンと活性炭とを含有した試料P、Q、Rはいずれも10回の繰り返しの後でも色水の色が薄くなることがわかった。これは、活性炭に吸着した赤インクが酸化チタンの光触媒作用により分解するためであり、この結果から、吸着剤に吸着した有害物が光触媒作用により分解し、吸着剤が再生していることがわかった。なお、酸化チタンの比較試料S 10 gを上記と同様の色水のビーカーに入れ、搅拌下、ビーカーの上側からブラックライトによる光照射（紫外線強度0.5 mW/cm<sup>2</sup>）を5時間行ったところ、色水の色には顕著な濃度変化は見られなかった。

#### 【0032】3. 試料の再生評価

前記2. の特性評価で使用した使用済みの試料P、Q、R、T（いずれの試料も光照射済み）を用いて、以下の操作を行った。試料P、Q、Rを100 mlの水に入れ、次いで、フッ酸の濃度が0.15規定になるようにフッ酸水溶液を添加し、室温で1時間保持した後、濾過し、洗浄し、次いで、乾燥した。得られた試料を前記と同様に作成した新しい色水に入れ、赤インクの吸着操作、乾燥、光照射を繰り返した。その結果、フッ酸処理した試料とフッ酸処理を行わなかった前記2. の試料の色水の色の濃さを比較すると、フッ酸処理した試料の方が色が薄くなったことがわかった。この結果から、フッ酸処理により酸化チタンが再生していることがわかった。次に、試料Tに、前記の酸化チタン試料A 100 gを混合し、実施例1と同様に造粒した後、バイレックスガラス製の管に充填し、管の外側からブラックライトによる光照射を5時間行った。次に、光照射した試料を、前記と同様に作成した新しい色水に入れ、赤インクの吸着操作を繰り返したところ、赤インクは再び活性炭に吸着され、色が薄くなっていることがわかった。このことから、有害物を吸着した吸着剤に光触媒を混合し、光を照射しても、有害物が光触媒作用により分解し、吸着剤が再生することがわかった。

#### 【0033】

【発明の効果】本発明は、光触媒と吸着剤とからなる混合物に有害物を含有した液体を接触させて、混合物に有害物を吸着させる工程と、有害物を吸着した前記の混合物を液体と分離する工程と、液体と分離した前記の混合物に光を照射して、該混合物に吸着した有害物を分解す

( 8 )

13

る工程とからなることを特徴とする有害物除去方法であって、吸着剤による吸着作用と光触媒による光触媒作用を利用して、液体中の有害物を効率よく除去できる方法である。この方法では、従来からの吸着剤による除去方法やその装置を利用することができる利点があり、従来用いていた吸着剤を光触媒と吸着剤とからなる混合物に代えて用いる。また、本発明は、吸着剤に有害物を含有した液体を接触させて、吸着剤に有害物を吸着させる工程と、有害物を吸着した前記の吸着剤を液体と分離する工程と、液体と分離した前記の吸着剤と光触媒とを混合し、光を照射して、該吸着剤に吸着した有害物を分解する工程とからなることを特徴とする有害物除去方法であって、吸着剤による吸着作用と光触媒による光触媒作用を利用して、液体中の有害物を効率よく除去できる方法である。この方法では、従来からの吸着剤による除去方法やその装置をそのまま利用することができる利点がある。また、本発明は、光触媒と吸着剤とからなる混合物

特開2000-140634

14

10 に有害物を含有した液体を接触させ、次いで、液体と分離して得られた、有害物を吸着した混合物に、光を照射して、吸着した有害物を分解する工程とからなることを特徴とする吸着剤の再生方法、さらには、吸着剤に有害物を含有した液体を接触させ、次いで、液体と分離して得られた、有害物を吸着した吸着剤と、光触媒とを混合し、光を照射して、該吸着剤に吸着した有害物を分解する工程とからなることを特徴とする吸着剤の再生方法であって、使用済みの吸着剤を効率よく再生することができる。また、本発明は、光触媒と吸着剤とからなる混合物に有害物を含有した液体を接触させ、次いで、液体と分離して得られた、有害物を吸着した混合物に、光を照射して、吸着した有害物を分解する工程と、混合物を酸で洗浄する工程とからなることを特徴とする光触媒、吸着剤からなる混合物の再生方法であって、使用済みの光触媒、吸着剤を効率よく再生することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D017 AA01 BA03 BA05 BA20 CA03  
 CB01 CB10 DA01 DB02 DB10  
 EA03  
 4D024 AA04 AA05 AA07 AB07 AB11  
 BA02 BB01 BB05 BC01 CA01  
 DA07 DB03 DB10 DB12 DB20  
 4G066 AA42A AA42B AC17D BA07  
 BA09 CA02 CA10 CA33 CA56  
 DA07 DA08 GA11 GA25 GA37  
 GA40  
 4G069 AA03 BA48A BC50A BC50B  
 BD04A BD04B CA05 GA20